

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018057

International filing date: 03 December 2004 (03.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-404540
Filing date: 03 December 2003 (03.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 03 February 2005 (03.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

08.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 3 日
Date of Application:

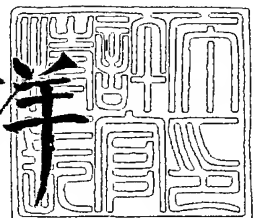
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 0 4 5 4 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 4 0 4 5 4 0]

出 願 人 株式会社イデアルスター
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 IDEAL0038
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C01B 31/02
【発明者】
 【住所又は居所】 宮城県仙台市泉区虹の丘 4 丁目 1 1 番地の 1 2
 【氏名】 笠間 泰彦
【発明者】
 【住所又は居所】 宮城県仙台市泉区住吉台東 5 丁目 1 3 - 1 8
 【氏名】 表 研次
【特許出願人】
 【識別番号】 502344178
 【氏名又は名称】 株式会社イデアルスター
【代理人】
 【識別番号】 100088096
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 福森 久夫
 【電話番号】 03-3261-0690
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 007467
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0213743

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

ガス状態から当該ガスのM元素を M^+ にするための高電子温度プラズマ生成手段と、

該高電子温度プラズマ生成手段の下流に設けられて高電子温度プラズマの電子エネルギーを、フラレンをマイナスイオン化するに必要な電子エネルギーに制御するための電子エネルギー制御手段と、

フラレンを導入するフラレン導入手段と、

マイナスイオン化したフラレン (C_n^- : $n=60\sim90$) と M^+ との相対速度を小さくするための速度制御手段とを備えていることを特徴とするガス原子内包フラレンの製造装置。

【請求項 2】

制御された電子エネルギーは $1\sim10\text{ eV}$ であることを特徴とする請求項 1 記載のガス原子内包フラレンの製造装置。

【請求項 3】

前記高電子温度プラズマ生成手段は、その電子エネルギーを $10\sim50\text{ eV}$ にすることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のガス原子内包フラレンの製造装置。

【請求項 4】

前記高電子温度プラズマ生成手段は、前記ガスの導入口よりも上流側からマイクロ波を発信するマイクロ波発信器と、導入されたガスの分散を抑制するためのミラー磁場を形成する一対のコイルと、該一対のコイル間に配置された4位相制御ヘリカルアンテナとを備えていることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のガス原子内包フラレンの製造装置。

【請求項 5】

電子エネルギー制御手段は、前記ミラー磁場の出口側に配置された電子温度制御電極であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のガス原子内包フラレンの製造装置。

【請求項 6】

高電子温度プラズマを発生させてガス状態から当該ガスのM元素を M^+ にする工程と、

高電子温度プラズマ中の電子エネルギーを、フラレンをマイナスイオン化するに必要な電子エネルギーに制御する工程と、

電子エネルギーを制御された電子をフラレンと接触させて、該フラレンをマイナスイオン化する工程と、

マイナスイオン化したフラレンと M^+ との相対速度を小さくしてフラレン中にガス原子を内包化する工程と、

を有することを特徴とするガス原子内包フラレンの製造方法。

【請求項 7】

電子エネルギーを $1\sim10\text{ eV}$ に制御することを特徴とする請求項 6 記載のガス原子内包フラレンの製造方法。

【請求項 8】

前記高電子温度プラズマ生成手段は、その電子エネルギーを $10\sim50\text{ eV}$ にすることを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載のガス原子内包フラレンの製造方法。

【請求項 9】

前記高電子温度プラズマ生成は、前記ガスの導入口よりも上流側からマイクロ波を発信するマイクロ波発信器と、導入されたガスの分散を抑制するためのミラー磁場を形成する一対のコイルと、該一対のコイル間に配置された4位相制御ヘリカルアンテナとにより行うことを特徴とする請求項 6 乃至 8 のいずれか 1 項に記載のガス原子内包フラレンの製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】ガス原子内包フラーレンの製造装置及び方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、内包対象原子であるガスを真空容器内に導入し、その真空容器内において内包対象原子のプラズマ流を形成し、そのプラズマ流にフラーレンを導入して内包フラーレンを堆積させる原子内包フラーレンの製造装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

【非特許文献1】プラズマ・核融合学会誌 第75巻第8号 1999年8月

【0003】

原子内包フラーレンの製造技術としては、非特許文献1に示す技術が提案されている。

【0004】

この技術は、真空容器内において、内包対象原子のプラズマ流に、フラーレンを噴射し、プラズマ流の下流に配置した電位体に内包フラーレンを堆積させることにより原子内包フラーレンを製造する技術である。

この技術によれば、低温において、収率よく内包フラーレンを製造することが可能となる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、上記の如く構成された原子内包フラーレンの製造装置にあっては、プレートを中心部においては内包率が良くないという問題点を有している。すなわち、内包フラーレンは、ほとんどプラズマ流の半径方向外側の部分に堆積しており、プラズマ流の半径方向内側には内包フラーレンはほとんど堆積しないという問題点を有している。

【0006】

これは、例えば、内包対象原子として窒素を用いた場合、その窒素分子 N_2 を一旦単原子化するための解離エネルギー($N_2 \rightarrow N$)に約9.8 eVを必要とし、さらにその窒素原子をイオン化するためのイオン化エネルギー($N \rightarrow N^+$)に約14.5 eVを必要とするが、上述した構成では窒素分子をイオン化するために必要な24.3 eVを実際に確保することが困難であるということに起因している。

【0007】

本発明は、上記問題を解決するため、プラズマ中電子の高効率加熱を実現し得て、内包率を向上させることができるガス原子内包フラーレンの製造装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

その目的を達成するため、請求項1に記載のガス原子内包フラーレンの製造装置は、ガス状態から当該ガスのM元素を M^+ にするための高電子温度プラズマ生成手段と、

該高電子温度プラズマ生成手段の下流に設けられて高電子温度プラズマの電子エネルギーを、フラーレンをマイナスイオン化するために必要な電子エネルギーに制御するための電子エネルギー制御手段と、

フラーレンを導入するフラーレン導入手段と、

マイナスイオン化したフラーレン(C_n^- : $n=60 \sim 90$)と M^+ との相対速度を小さくするための速度制御手段とを備えていることを要旨とする。

【0009】

高電子温度プラズマの電子エネルギーを1~10 eVにすることが好ましい。

【0010】

請求項3に記載のガス原子内包フラーレンの製造装置は、前記高電子温度プラズマ生成手段は、その電子エネルギーを10~50 eVにすることを要旨とする。

【0011】

請求項4に記載のガス原子内包フラーレンの製造装置は、前記高電子温度プラズマ生成手段は、前記ガスの導入口よりも上流側からマイクロ波を発信するマイクロ波発信器と、導入されたガスの分散を抑制するためのミラー磁場を形成する一対のコイルと、該一対のコイル間に配置された4位相制御ヘリカルアンテナとを備えていることを要旨とする。

【0012】

請求項5に記載のガス原子内包フラーレンの製造装置は、電子エネルギー制御手段は、前記ミラー磁場の出口側に配置された電子温度制御電極であることを要旨とする。

【0013】

請求項6に記載のガス原子内包フラーレンの製造方法は、高電子温度プラズマを発生させてガス状態から当該ガスのM元素を M^+ にする工程と、

高電子温度プラズマ中の電子エネルギーを、フラーレンをマイナスイオン化するに必要な電子エネルギーに制御する工程と、

電子エネルギーを制御された電子をフラーレンと接触させて、該フラーレンをマイナスイオン化する工程と、

マイナスイオン化したフラーレンと M^+ との相対速度を小さくしてフラーレン中にガス原子を内包化する工程と、

を有することを要旨とする。

【発明の効果】

【0014】

本発明のガス原子内包フラーレンの製造装置によれば、高密度プラズマを精製でき、プラズマ中電子の高効率加熱を実現し得て、内包率を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

次に、本発明のガス原子内包フラーレンの製造装置を図面に基づいて説明する。

【0016】

図1は本発明のガス原子内包フラーレンの製造装置の概念図、図2は本発明のガス原子内包フラーレンの製造装置の模式図、図3はフラーレンの電子付着断面積と電子エネルギーとの関係を示すグラフ図、図4は電位体基板の一例を示す構成図、図5はアルゴンガスを使用した場合の仕様一覧の図表である。

【0017】

図1及び図2において、ガス原子内包フラーレンの製造装置1は、内包対象原子を有するガスM（例えば、 H_2 又は N_2 ）を導入するガス導入口2と、ガスMの元素を M^+ にするための高電子温度プラズマ生成室3と、高電子温度プラズマ生成室3の下流に設けられて高電子温度プラズマの電子エネルギーを1～10 eVにする電子エネルギー制御手段としての電子温度制御電極4と、高電子温度プラズマ生成室3と連通してプラズマ流5中へフラーレン6を内部に導入できるようにした真空容器7とを備えている。

【0018】

高電子温度プラズマ生成室3は、絶縁性材料（例えば、石英）から構成されている。また、高電子温度プラズマ生成室3は、ガス導入口2よりも上流側に設けられたマイクロ波発信器8と、高電子温度プラズマ生成室3の外周に位置して導入されたガスMの分散を抑制するためのミラー磁場9を形成する一対のコイル10、11と、このコイル10、11の間に巻回された4位相制御ヘリカルアンテナ12とを備えている。

【0019】

マイクロ波発信器8から発信されるマイクロ波は、ガスMを窒素とした場合、2.45 GHz周辺（MAX 1 kW）が好ましい。また、ミラー磁場9のミラー比（ R_m ）は、1.2～2.0が好ましい。

【0020】

コイル10、11は、例えば、高電子温度プラズマ生成室3を取り巻くように円形とされたものを互いに離間状態で配置し、同方向に電流を流すことによって各コイル10、11

1の近傍では強い磁場を形成し、各コイル10, 11の間では弱い磁場を形成することで強い磁場のところで跳ね返りを実現して一時的に閉じ込められたプラズマを形成する。尚、このミラー磁場9を形成するものとしては、上述した円形のコイル10, 11のほか、一つのコイルで硬式ボールの縫い目状としたものなど、特に限定されるものではない。

【0021】

4位相制御ヘリカルアンテナ(PMHアンテナ)12は、複数のコイルエレメントの位相を変えて高周波電力(13.56MHz、MAX2kW)を供給するもので、各コイルエレメント間にはより大きな電界差が生じることになる。したがって、高電子温度プラズマ生成室3内において発生するプラズマはその全域においてより高密度なものになり、これによりイオンやラジカルなどの生成物の生成効率が一層向上して、真空容器7内に昇華されたフラーレン6に付着する電子の数を多くすることができる。

【0022】

かかる構成により、高電子温度プラズマ生成室3の内部では、電子温度が10~50eV以下の高電子温度プラズマを容易に生成することができる。また、高電子温度プラズマ生成室3の下流に設けられた電子温度制御電極4により10eV以下(好ましくは、5eV以下)の低電子温度プラズマを容易に生成することが可能となる。尚、電子温度制御電極4の電位は可変としてもよい。

【0023】

真空容器7には、電磁コイル13が設けてある。生成したプラズマは電磁コイル13により形成された均一磁場($B=2\sim7\text{ kG}$)に沿って真空容器7内の軸方向に閉じ込められる。この磁界のためプラズマは閉じ込められ高密度のプラズマ流5が得られる。尚、電磁コイル13は、図1に示すように、その下流側で磁場を異ならせた電磁コイル14を配置しても良い。また、真空容器7には、フラーレン6を内部に導入するためのフラーレン導入手段としてのフラーレン昇華オープン15が設けられている。このフラーレン昇華オープン15としては、例えば、るつぼ内にフラーレン6を収納しておき、昇華によりフラーレン6を真空容器7内に導入すればよい。

【0024】

上述した電子温度制御電極4により電子エネルギーを10eV以下とすることにより、プラズマ流5中の電子はフラーレン6に容易に付着する。従って、マイナスのフラーレンイオンを高濃度に得ることができる。なお、制御の困難性の観点から下限としては0.5eVが好ましい。また、20eVを超えると電子は、フラーレン6中の電子を逆にたたき出してしまふ。

【0025】

図3は、このような電子付着断面積と電子エネルギーとの関係を示すグラフ図である。

【0026】

さらに、真空容器7の下流終端部寄りには、速度制御手段としての電位体基板16が設けられている。この電位体基板16には、正のバイアス電圧を印加することが好ましい。正のバイアス電圧を印加すると、マイナスイオンフラーレンとプラスイオンの被内包対象原子との相対速度が小さくなる。この相対速度を小さくすることにより、両イオンの間にはクーロン相互作用が働き被内包対象原子はフラーレン6の内部に入る。また、真空容器7内にプラズマ測定用のプローブ(図示せず)を設けておき、マイナスイオンフラーレンと被内包対象原子との速度を算出しながら内包化を図ることが好ましい。相対速度が小さくなるように電位体基板16に印加する電圧を制御することが好ましい。

【0027】

プラズマ流5の端には、分割電位体16が導入手段(保持手段)6により保持されている。

【0028】

本例では、分割電位体16は、図4に示すように、同心円状に分割されている。図4に示す例では、3つの分割電位体16a, 16b, 16cに分割されている。すなわち、中心部の分割電位体16aは円形をなし、この分割電位体16aの外周には、分割電位体1

6 a とは電氣的に絶縁されてリング状の分割電位体 16 b, 16 c が配置されている。なお、分割電位体の数は 3 つに限定するものではなく、2 つでもよいし 4 つ以上でもよい。それぞれの分割電位体 16 a, 16 b, 16 c には、バイアス電圧を独立して印加することができるように、バイアス印加手段 17 a, 17 b, 17 c が設けられている。なお、分割電位体 16 a, 16 b, 16 c の形状は、真空容器 7 の形状に制限がなければ円形乃至円状リングに限らず、例えば、四角形乃至四角形状リングあるいはその他の形状でもよい。

【0029】

中心部の分割電位体 16 a の直径 H 1 は、プラズマ流 5 の直径より小さくすることが好ましい。0.5 ~ 1.0 mm とすることが好ましい。この範囲とすることにより内包フラレンの収率が著しく向上する。また、分割電位体 16 a の直径を 1.0 mm とした場合、分割電位体 16 b の外径 H 2 は 3.2 mm、分割電位体 16 c の外径 H 3 は 5.0 mm である。

【0030】

中心部の分割電位体 16 a にはフラレンイオンがプラズマ流 5 の中心にその濃度のピークを有する分布となるようにすることが好ましい。それにより内包率を高くすることができる。そのためにはバイアス電圧を制御すればよい。最適バイアス電圧は内包対象原子、フラレンの種類その他の成膜条件によって変化するが予め実験により把握しておけばよい。

【0031】

例えば、内包対象原子として水素乃至窒素を用い、フラレンとして C60 を用いる場合には、中心部の分割電位体 16 には、 $-5\text{ V} < \phi_{ap} < +20\text{ V}$ のバイアス電圧を印加することが好ましい。 $0\text{ V} \leq \phi_{ap} \leq +18\text{ V}$ が特に好ましい。

【0032】

中心部の分割電位体 16 a 以外の分割電位体 16 b, 16 c は浮遊電位状態にしてもよい。浮遊状態の場合であっても、分割電位体 16 b の部分には、従来に比べると同様の量の内包フラレンが堆積する。従って、中心部の分割電位体 16 a において収率が高くなった分全体としての収率が高くなる。

【0033】

もちろん、成膜条件の変動により、分割電位体 16 b に対応する部分のフラレンイオンの密度が低くなる場合は、分割電位体 16 b にもバイアス電圧を印加してフラレンイオンの密度を高くしてもよい。成膜中に、イオン測定用プローブ 11 により耐えず分布を測定し、コンピューター 16 により分割電位体 16 b, 16 c へ印加するバイアス電圧を自動的に制御すればよい。分割電位体 16 a への印加の自動制御も同様である。

【0034】

このような構成においては、高電子温度プラズマ生成室 3 の直径がほぼプラズマ流の直径となる。従って、プラズマ流の径は高電子温度プラズマ生成室 3 の直径を変えることにより、ガス原子内包フラレンの製造装置 1 の大きさなどに対応させて適宜の大きさに任意に選択することができる。また、電磁コイル 13, 14 の磁界強度を変えることによってもプラズマ流 5 の径を変えることができる。

【0035】

なお、真空容器 7 の外周には冷却手段（図示せず）を設けてある。冷却手段により真空容器 7 の内壁は冷却され、真空容器 7 の内壁において中性ガス分子をトラップするようにしてある。中性ガス分子を内壁にトラップすることにより不純物を含まないプラズマが生成可能となり、電位体基板 16 上に純度の高い内包フラレンを得ることが可能となる。真空容器 7 の内壁温度としては、室温以下とすることが好ましく、0℃以下とすることがより好ましい。かかる温度とすることにより中性分子のトラップが行われやすくなり、より高純度の内包フラレンを高い収率で得ることが可能となる。

【0036】

本例では、プラズマ流 5 の途中にプラズマ流 5 を覆うように、銅製の筒 18 を設けてあ

る。この筒18には孔18aが設けてあり、この孔18aからフラーレンをプラズマ流5中に導入する。その際、筒18は再昇華可能な温度に加熱しておくことが好ましく、具体的には、400～450℃である。筒18に導入された後にプラズマ中でイオン化されずに内面に付着したフラーレン6は再昇華される。

【0037】

筒18の内直径としては、プラズマ流5の直径の2.5～3.0倍とすることが好ましく、より好ましくは2.7～2.8倍である。これは、2.5倍未満ではプラズマ流5と筒18との相互作用が大きくなり、プラズマ保持が低下し、ひいては内包フラーレンの収率が減少してしまう。また、3.0倍を超えるとプラズマの持続時間が短くなり、ひいては内包フラーレンの収率が低下してしまう。

【0038】

フラーレンの導入速度は、フラーレン昇華用オープン15の温度上昇率により制御すればよい。温度上昇率としては、100℃/分以上が好ましい。上限としては、突沸が生じない温度上昇率である。

【0039】

真空容器7には、ポンプ19が設けられ、真空容器7内を真空に排気可能となっている。真空容器7内の初期真空度は 10^{-4} Pa以下が好ましい。

10^{-6} Pa以下がより好ましい。 10^{-6} Paより低真空の場合には、内包フラーレンの外部にOH⁻基が一つ付着する。OH⁻基が付着した内包フラーレンは化学的に安定である。従って、保存性が良好である。一方、 10^{-6} Paより高真空の場合には、OH⁻基が付着しない内包フラーレンが得られる。この内包フラーレンにおける内包原子はイオン原子である。その理由は明らかではない。

【0040】

なお、真空容器7乃至筒18の表面にクロム酸化物からなる不動態膜（鉄酸化物を實質的に含まない不動態膜）を形成しておくことが好ましい。その他に、酸素、あるいは水分の付着が少なく、また、付着しても脱離が容易な膜を形成することが好ましい。また、導入するガス中における不純物（特に、水分、酸素）の濃度を10ppb以下とすることが好ましい。より好ましくは1ppb以下、さらに好ましくは100ppt以下である。

【0041】

本発明におけるフラーレンとしては、例えば、C_nにおいて、n<50以上、特にn=60, 70, 74, 82, 84、... があげられる。

【0042】

また、上記実施の形態では、ガスMとして窒素を主として説明したが、例えば、アルゴン(Ar)等でも良い。図5は、このガスMとしてアルゴンを用いた場合の仕様一覧の図表である。

【図面の簡単な説明】

【0043】

【図1】 本発明のガス原子内包フラーレンの製造装置の概念図である。

【図2】 本発明のガス原子内包フラーレンの製造装置の模式図である。

【図3】 フラーレンの電子付着断面積と電子エネルギーとの関係を示すグラフ図である。

【図4】 電位体基板の一例を示す構成図である。

【図5】 アルゴンガスを使用した場合の仕様一覧の図表である。

【符号の説明】

【0044】

1…製造装置

2…ガス導入口

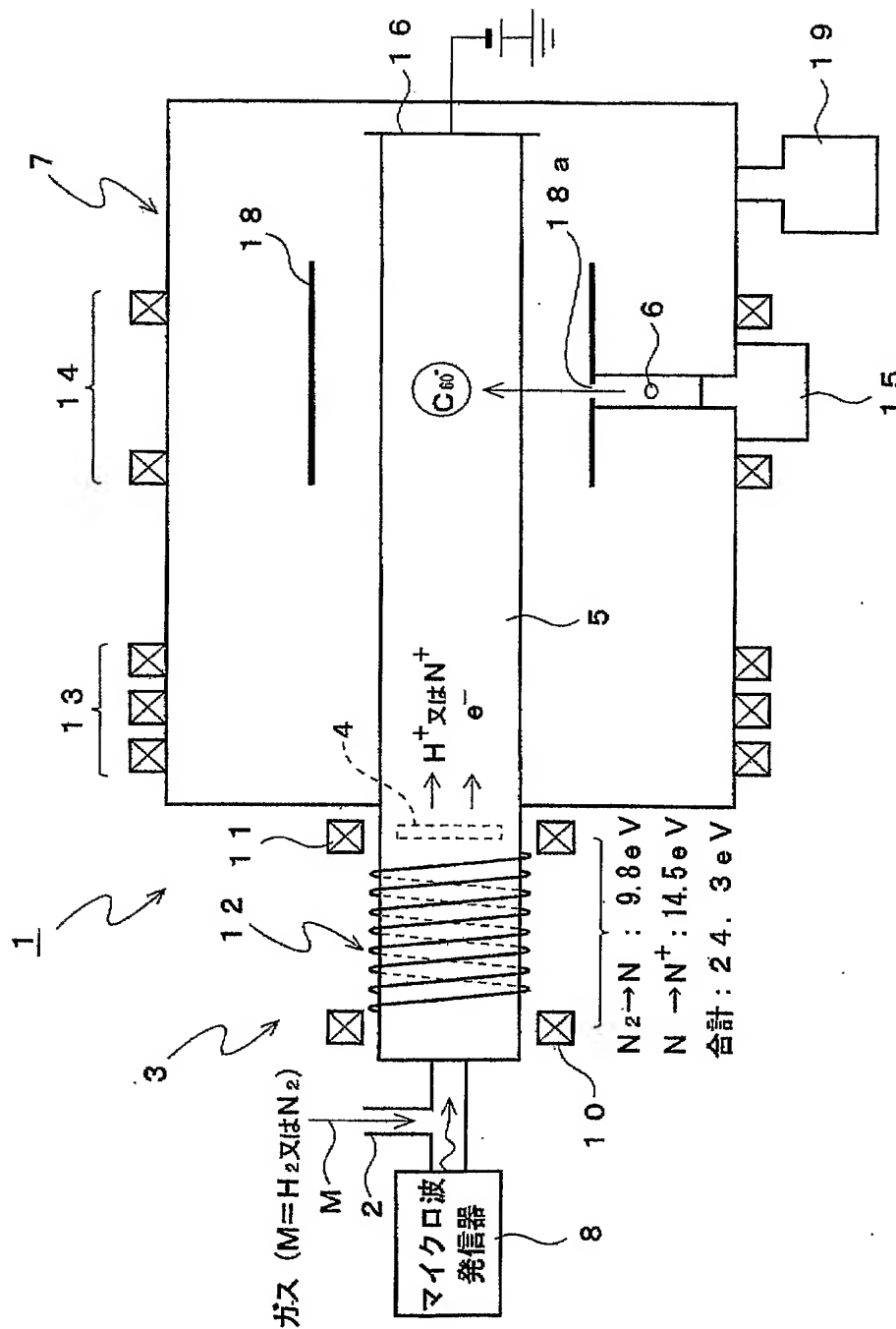
3…高電子温度プラズマ生成室（高電子温度プラズマ生成手段）

4…電子温度制御電極（電子エネルギー制御手段）

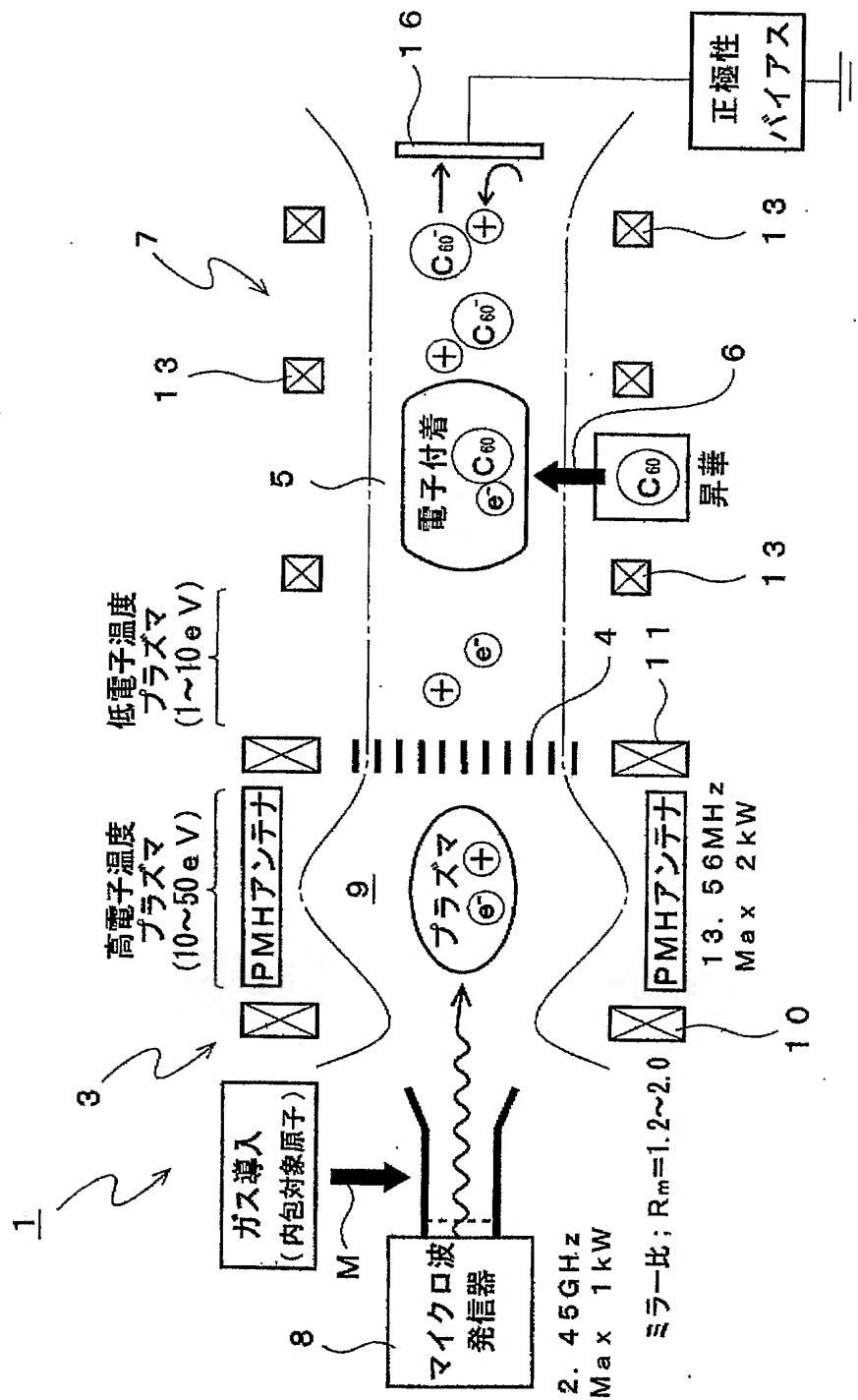
5…プラズマ流

- 6 ... フラーレン
- 7 ... 真空容器
- 8 ... マイクロ波発信器 (高電子温度プラズマ生成手段)
- 9 ... ミラー磁場
- 1 0 ... コイル (高電子温度プラズマ生成手段)
- 1 1 ... コイル (高電子温度プラズマ生成手段)
- 1 2 ... 4 位相制御ヘリカルアンテナ (高電子温度プラズマ生成手段)
- 1 5 ... フラーレン昇華用オーブン (フラーレン導入手段)
- 1 6 ... 電位体基板 (速度制御手段)

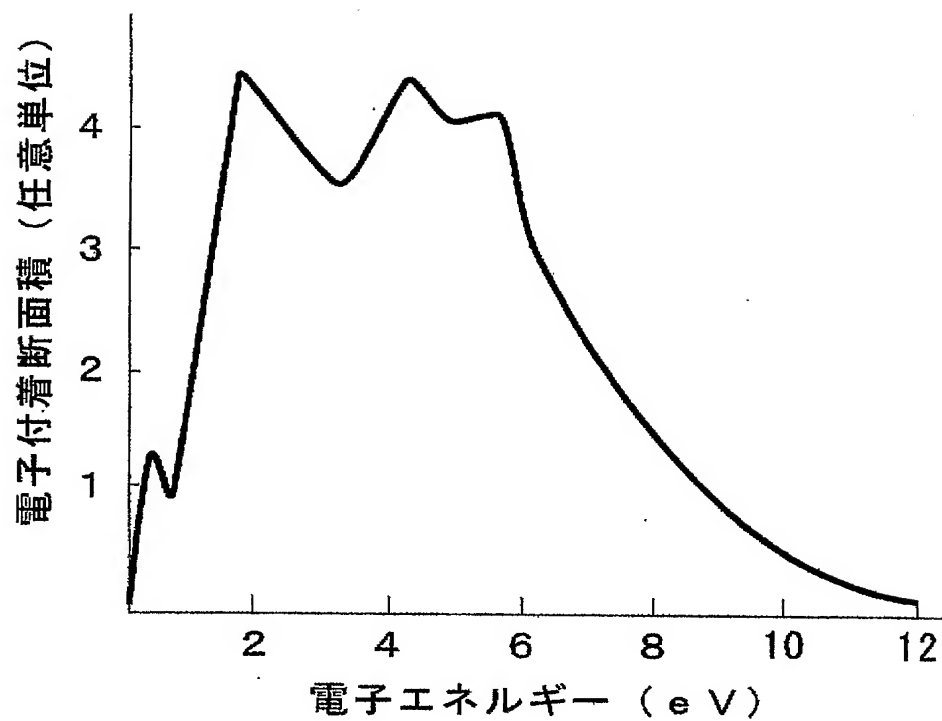
【書類名】 図面
【図 1】



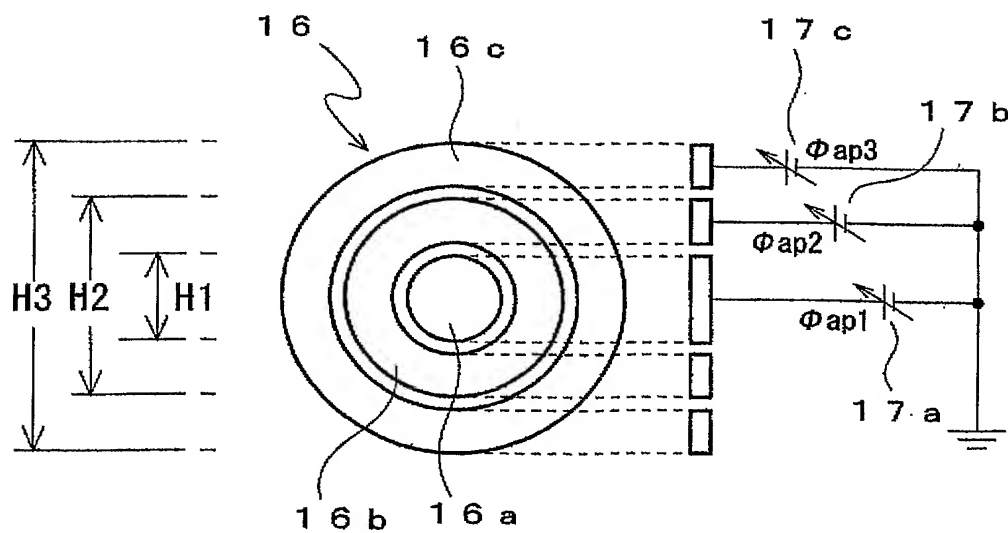
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【図5】

ECR放電プラズマ方式の仕様一覧（Arガス）

周波数	6.0GHz 2.45GHz
気圧	$7 \times 10^{-3} \text{ Pa}$
プラズマ密度	10^{10} cm^{-3} (0.2kW)
電子温度	10eV以下
磁場配置	ミラー磁場 (ミラー比 $R_m=1.3$)

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 プラズマ中電子の高効率加熱を実現し得て、内包率を向上させることができるガス原子内包フラーレンの製造装置を提供する。

【解決手段】 高電子温度プラズマ生成手段（3， 8， 1 0， 1 1， 1 2）によりガス状態から当該ガスのM元素が M^+ にされ、高電子温度プラズマ生成手段の下流に設けられた電子温度制御電極 4 により高電子温度プラズマの電子エネルギーが1～1 0 e Vとされ、フラーレン昇華オープン 1 5 によりフラーレン 6 が導入され、その C_{60}^- と M^+ との相対速度が電位体基板 1 6 により小さくされる。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 4 0 4 5 4 0
受付番号	5 0 3 0 1 9 9 4 2 6 3
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 1 2 月 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年12月 3日
-------	-------------

特願 2 0 0 3 - 4 0 4 5 4 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 2 3 4 4 1 7 8]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 9 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

宮城県仙台市青葉区南吉成六丁目 6 番地の 3

氏 名

株式会社イデアルスター